

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 29 471.2

Anmeldetag: 01. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Farbfotografisches Kopiermaterial

IPC: G 03 C 7/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

JOC08

Farbfotografisches Kopiermaterial

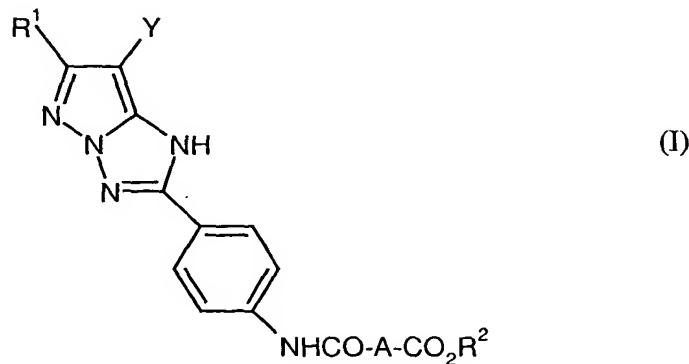
5 Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Kopiermaterial mit der Kombination bestimmter Purpur- und bestimmter Blaugrünkuppler.

Farbfotografische Kopiermaterialien sind insbesondere Materialien für Aufsichtsbilder oder Displays, die in aller Regel ein positives Bild aufweisen. Sie sind somit kein Aufnahmematerial wie farbfotografische Filme.

10 Farbfotografische Kopiermaterialien enthalten üblicherweise wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine blauempfindliche, 15 wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht.

Aus EP 571 959 sind neuartige Purpurkuppler bekannt geworden, die sich durch reine Farben und hervorragende Stabilität der daraus hergestellten Farbstoffe auszeichnen. Sie entsprechen der Formel (I)

20



in der

R¹ einen tertiären Alkylrest,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

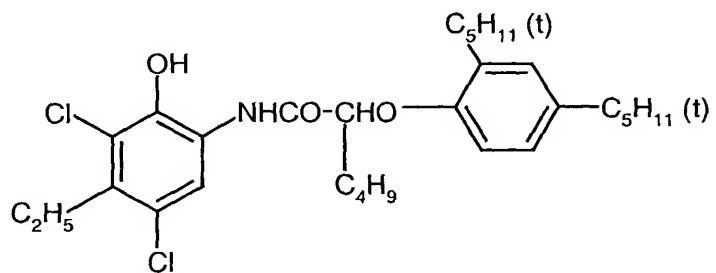
A einen Alkylenrest, insbesondere einen $-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Rest und

5

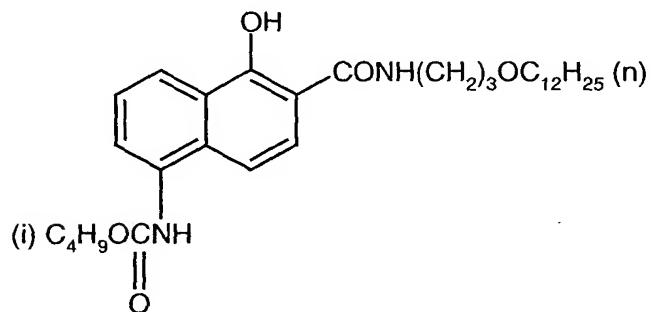
R^2 einen Alkylrest oder einen Arylrest bedeuten,

und werden zusammen mit bekannten Blaugrünkupplern verwendet, z.B. mit den folgenden Verbindungen C-1 bis C-4

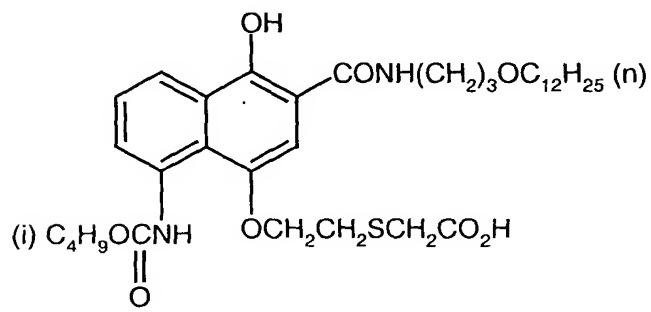
10



C-1

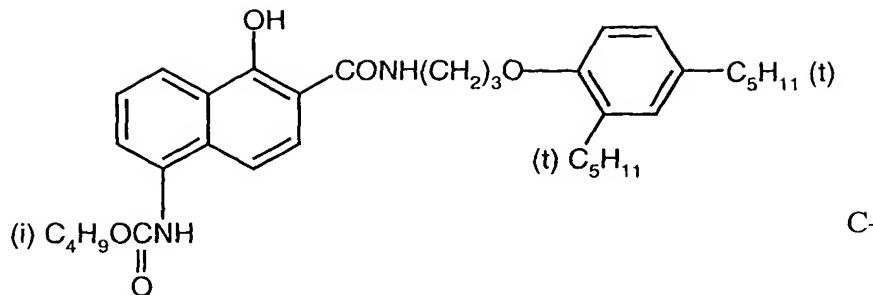


C-2



C-3

15



5

Allerdings hat diese Kombination den Nachteil, dass die Stabilität der Bg- und Pp-Farbstoffe vor allem bei Langzeitlagerung deutlich unterschiedlich ist und es daher beim Altern des Papiers zu einem Farbstich kommt, der den Bildeindruck stört.

10

Aufgabe der Erfindung war, den vorstehend bezeichneten Nachteil zu überwinden. Überraschenderweise gelingt dies, wenn die Purpurkuppler der Formel (I) gemeinsam mit Blaugrünkupplern der Formel (II) verwendet werden.

15

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Purpurkuppler der Formel (I) und der Blaugrünkuppler der Formel

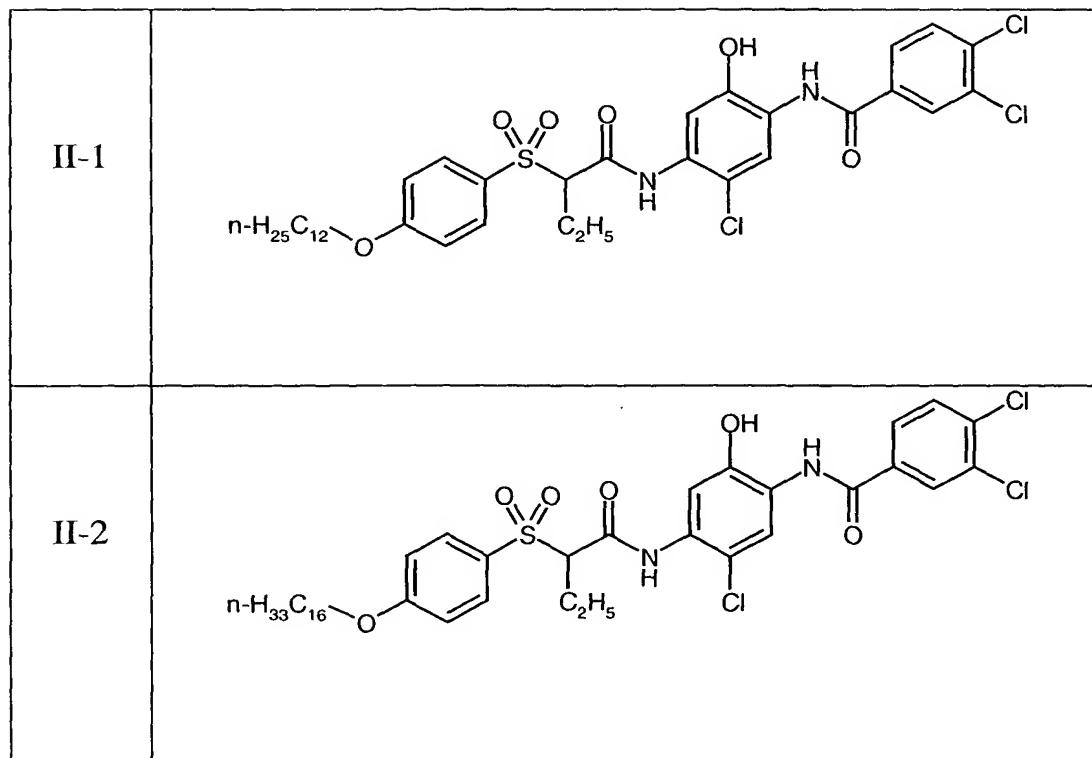


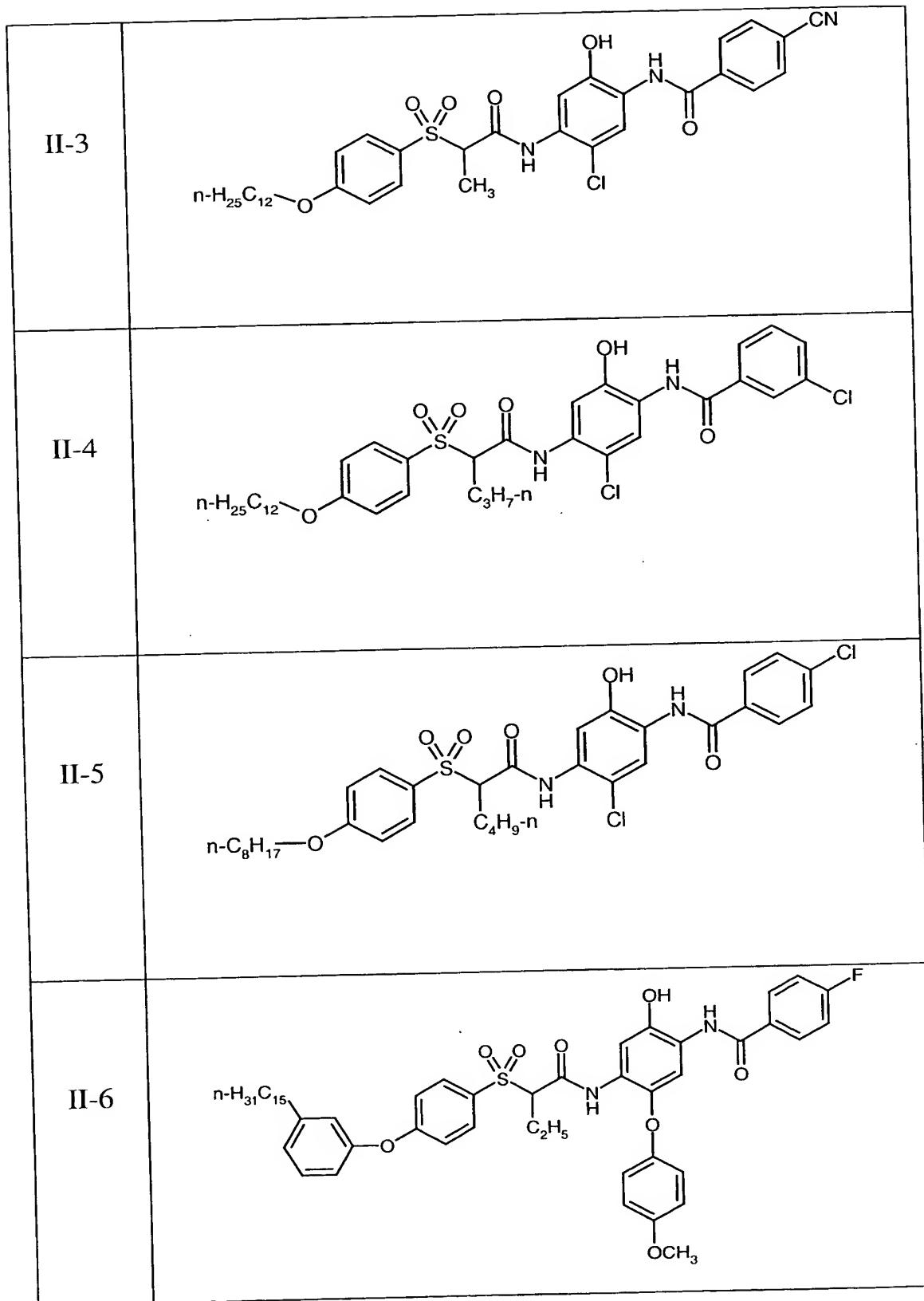
20

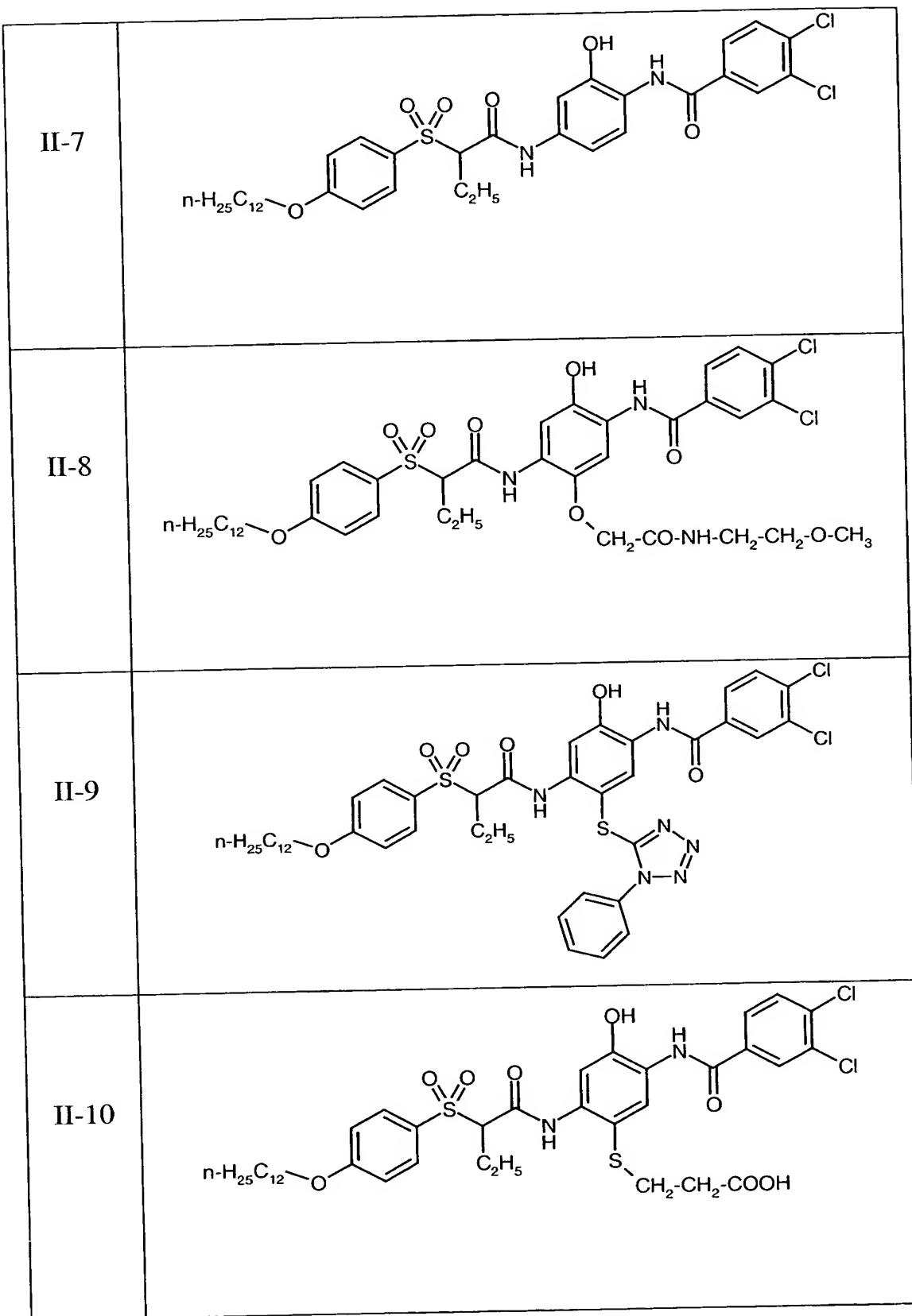
entspricht, wobei in Formel (II)

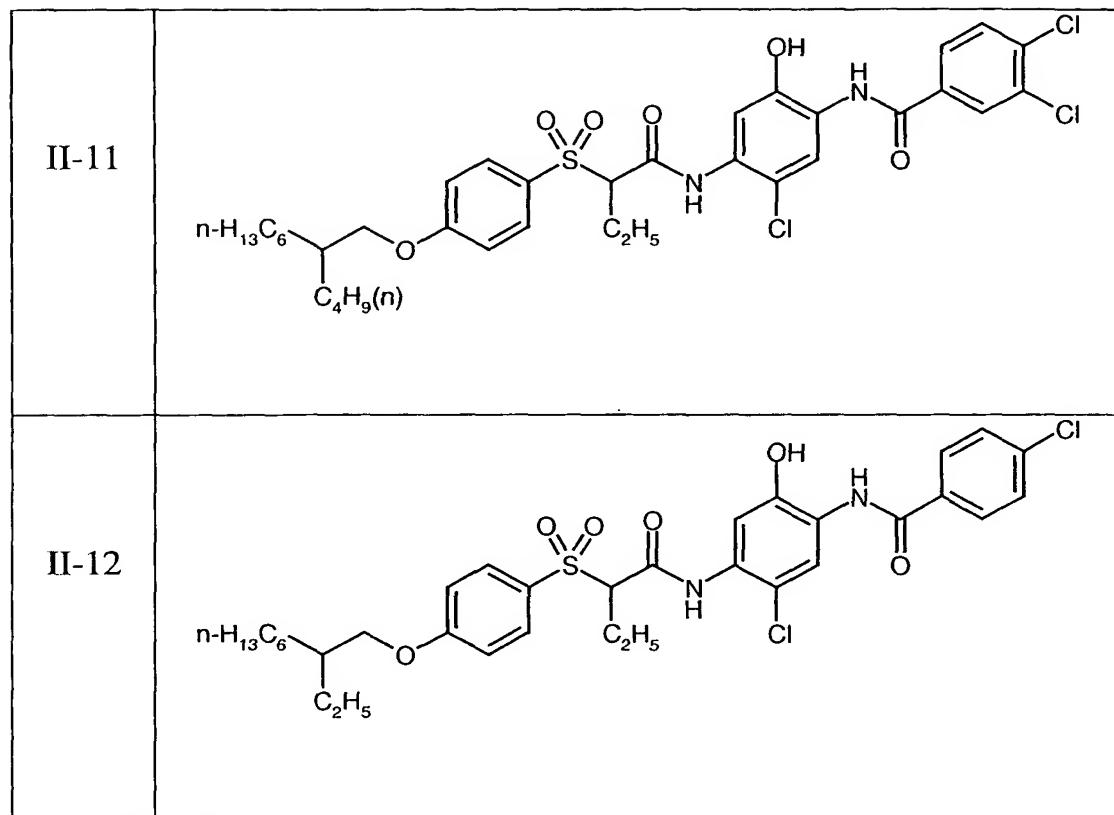
- R³ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen,
- R⁴ eine Alkylgruppe, mit mindestens 8 C-Atomen,
- 5 R⁵ ein Halogenatom, eine Cyan-, Trifluormethyl- oder Alkoxy carbonylgruppe,
- R⁶ ein Wasserstoffatom oder R⁵ und
- 10 Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe, insbesondere ein Chloratom bedeuten.

Geeignete Blaugrünkuppler sind:

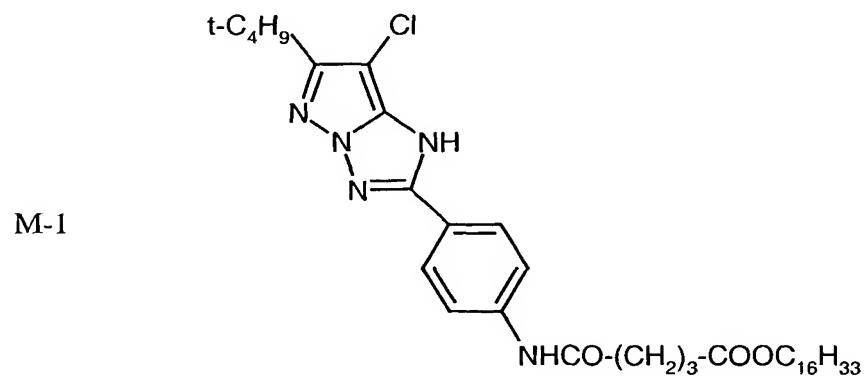


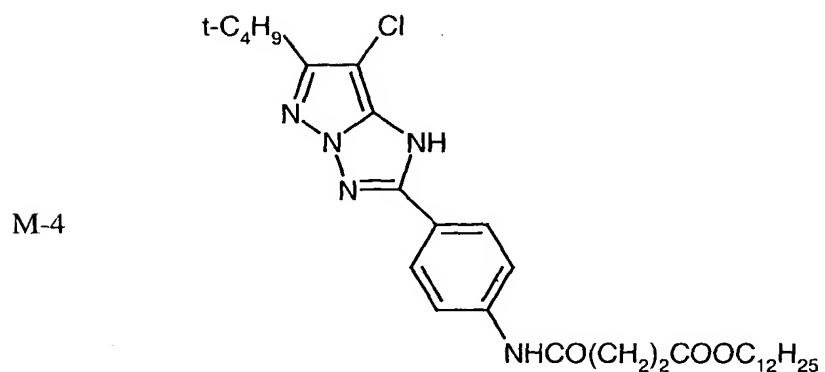
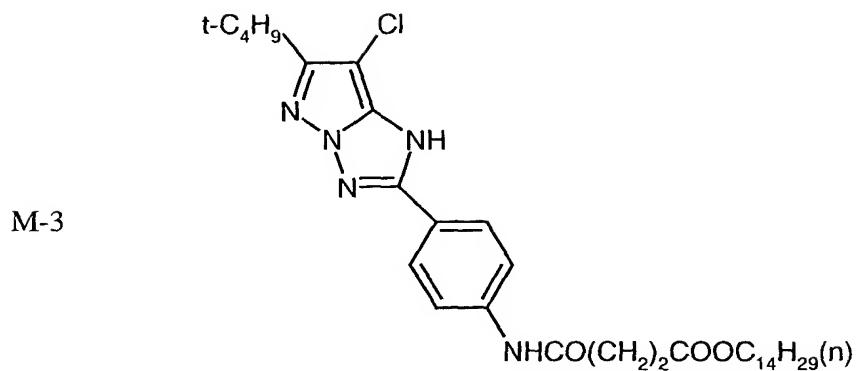
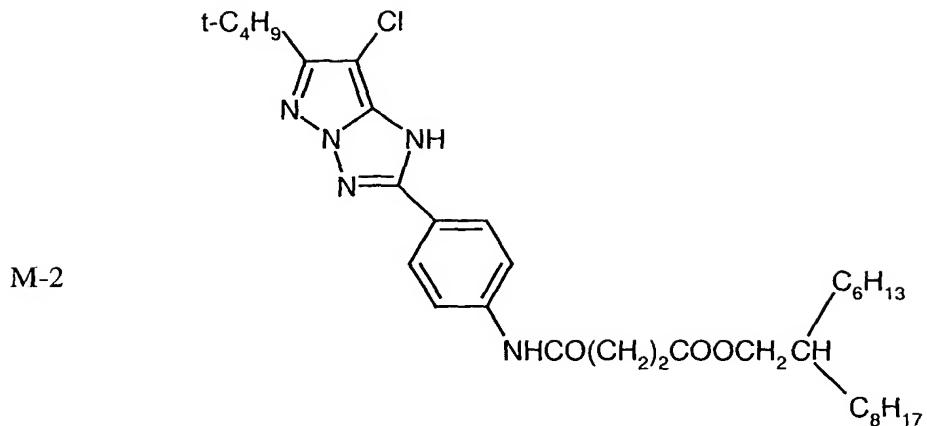






Beispiele für Purpurkuppler sind:





Beispiele für farbfotografische Kopiermaterialien sind farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier und halbtransparentes Displaymaterial. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995), Research Disclosure 38957 (1996) und Research Disclosure 40145 (1997).

5

Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

10

Die farbfotografischen Kopiermaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

15

Je nach Art des fotografischen Kopiermaterials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

20

Farbfotografisches Papier und farbfotografisches Displaymaterial weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blau-grünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; eine Gelbfilterschicht ist nicht erforderlich.

25

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können Farbpapiere auch anders sensibilisierte Zwischenschichten enthalten, über die die Gradation beeinflusst werden kann.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

30

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

5 Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

10 Als Rotsensibilisatoren für die rotempfindliche Schicht können darüber hinaus Pentamethincyanine mit Naphthothiazol, Naphthoxazol oder Benzthiazol als basische Endgruppen verwendet werden, welche mit Halogen, Methyl- oder Methoxygruppen substituiert und 9,11-alkylen-, insbesondere 9,11-neopentylen-verbrückt sein können. Die N,N'-Substituenten können C₄-C₈-Alkylgruppen sein. Die Methinkette kann 15 zusätzlich noch Substituenten tragen. Es können auch Pentamethine mit nur einer Methylgruppe am Cyclohexenring verwendet werden. Der Rotsensibilisator kann durch Zusatz heterocyclischer Mercaptoverbindungen supersensibilisiert und stabilisiert werden.

20 Die rotempfindliche Schicht kann zusätzlich zwischen 390 und 590 nm, bevorzugt bei 500 nm spektral sensibilisiert sein, um so eine verbesserte Differenzierung der Rottöne zu bewirken.

25 Die Spektralsensibilisatoren können in gelöster Form oder als Dispergat der fotografischen Emulsion zugesetzt werden. Sowohl Lösung als auch Dispergat können Zusätze, wie Netzmittel oder Puffer, enthalten.

Der Spektralsensibilisator oder eine Kombination von Spektralsensibilisatoren kann vor, während oder nach der Emulsionsbereitung zugesetzt werden.

Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

5 Die Materialien enthalten außer den erfindungsgemäßen Blaugrün- und Purpurkupplern Gelbkuppler sowie gegebenenfalls in Abmischung mit den erfindungsgemäßen Kupplern weitere Blaugrün- und Purpurkuppler.

10 Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidationsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt für Kopiermaterialien vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 440 bis 450 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 625 bis 670 nm.

15 Die in Kopiermaterialien in Zuordnung zu einer blauempfindlichen Schicht üblicherweise eingesetzten Gelbkuppler sind fast durchweg Zweiäquivalentkuppler der Pivaloylacetanilid- und Cyclopropylcarbonylacetanilidreihe.

20 Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichempfindlichen in eine andere lichempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

25 Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

30 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Anti-

oxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.
- 10

Schichtaufbau 101

Schicht 1: (Substratschicht)
0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,75 µm) aus 0,4 g AgNO₃.

1,25 g Gelatine
0,4 g Gelbkuppler GB-1
0,1 g Gelbkuppler GB-2
0,30 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 g Stabilisator ST-1

Schicht 3: (Zwischenschicht)
0,10 g Gelatine
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,12 g TKP

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünempfindliche Silberhalogenidemulsion 99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,14 g AgNO₃.

1,10 g Gelatine
0,15 g Purpurkuppler M-3
0,15 g Stabilisator ST-2
0,20 g Stabilisator ST-3
0,40 g TKP

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,25 g TKP

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48 µm) aus 0,28 g AgNO₃.

1,00 g Gelatine
0,10 g Blaugrünkuppler BG-1
0,30 g Blaugrünkuppler BG-2
0,20 g TKP
0,20 g Dibutylphthalat

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,15 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine
 0,05 g Weißtöner W-1
 0,07 g Polyvinylpyrrolidon
 1,20 ml Silikonöl
 2,50 mg Abstandshalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 µm
 0,30 g Soforthärtungsmittel H-1

Verarbeitung:

Proben des Materials werden hinter einem Graukeil durch einen Rotfilter belichtet

5 und wie folgt verarbeitet.

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

	Triethanolamin	9,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
10	Diethylenglykol	0,05 g
	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan-	
	sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
	Kaliumsulfit	0,2 g
	Triethylenglykol	0,05 g
15	Kaliumcarbonat	22 g
	Kaliumhydroxid	0,4 g
	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
	Kaliumchlorid	2,5 g
	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-	
20	trinatriumsalz	0,3 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

	Ammoniumthiosulfat	75 g
	Natriumhydrogensulfit	13,5 g
	Ammoniumacetat	2,0 g
5	Ethyldiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
	Ammoniak 25 %ig	9,5 g

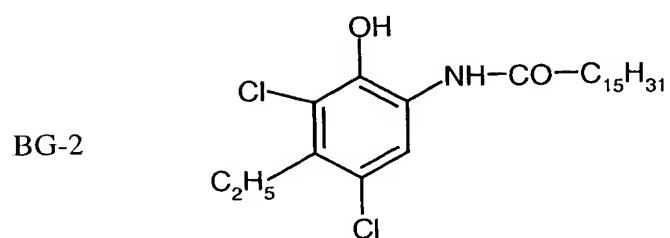
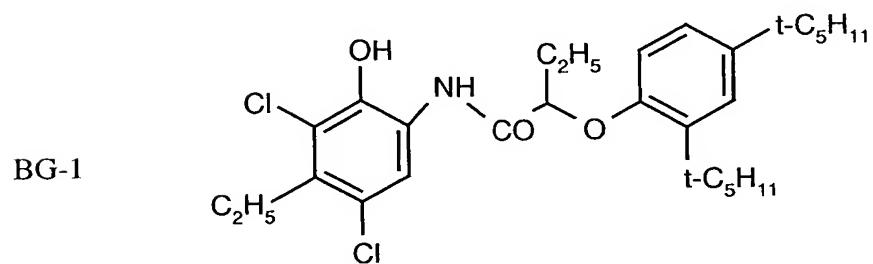
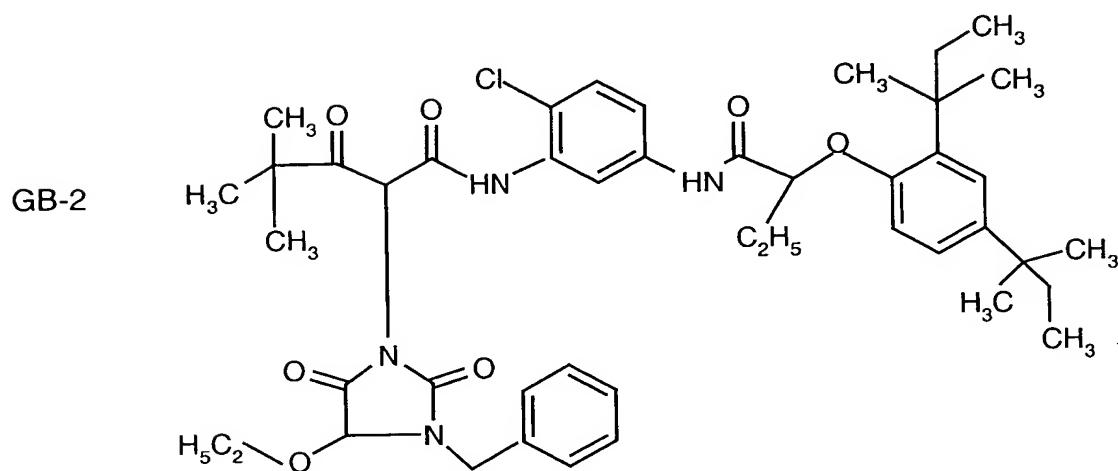
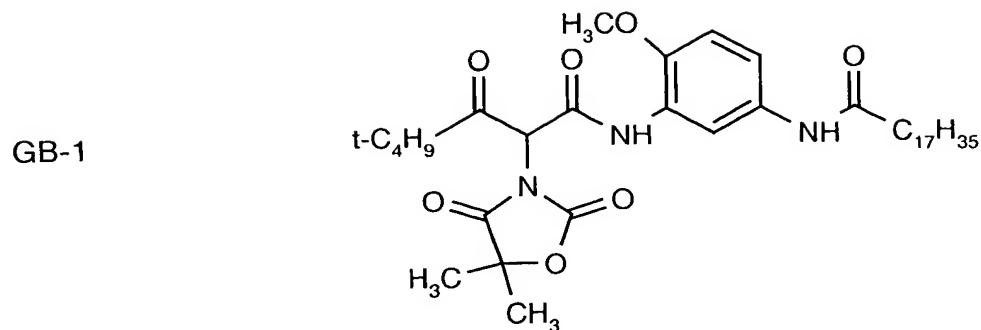
auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5

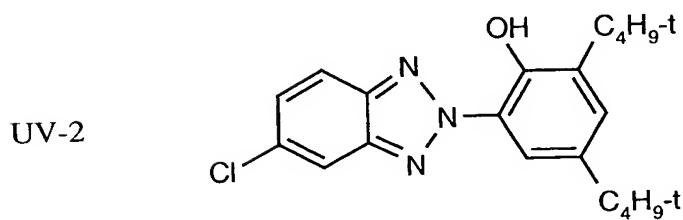
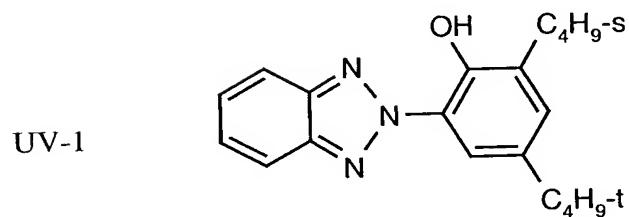
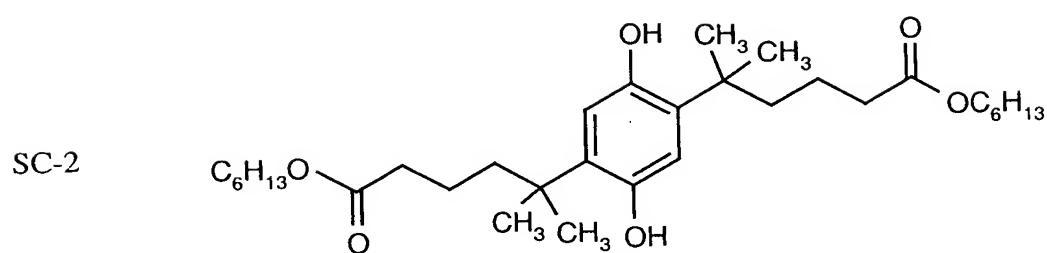
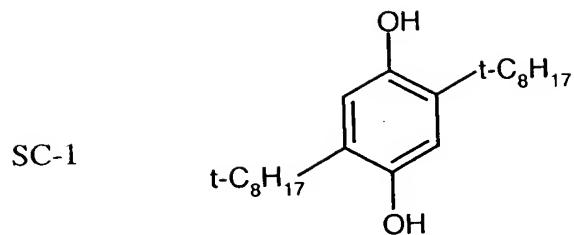
10 c) Wässern - 2 min - 33°Cd) Trocknen

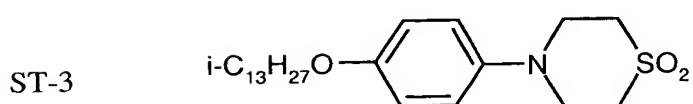
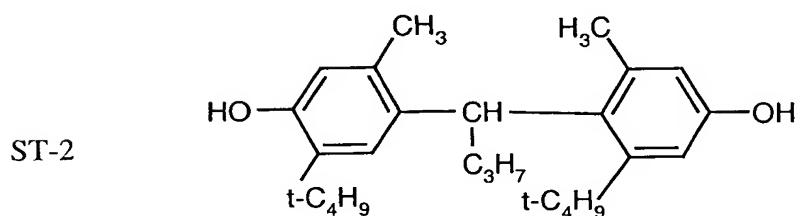
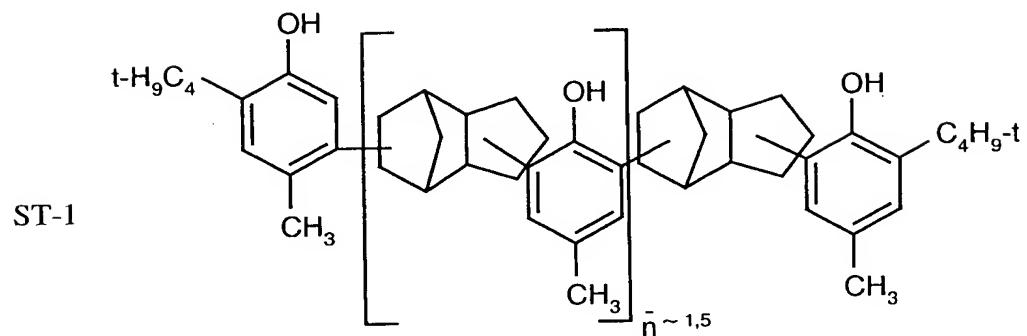
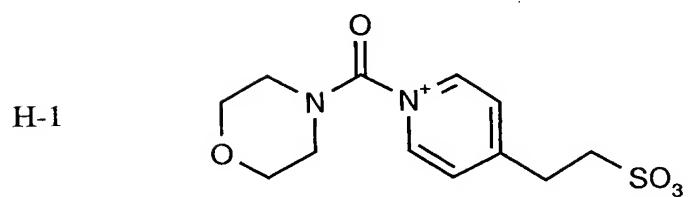
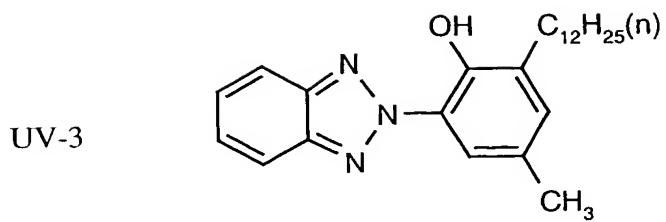
Anschließend werden die prozentualen Gelb- und Purpur-Nebendichten der Blaugrünschicht bei der Blaugründichte $D_{bg} = 1,0$ ($ND_{gb(bg)}$, $ND_{pp(bg)}$) und die prozentuale Blaugrün-Nebendichte der Purpurschicht bei der Purpdichte $D_{pp} = 1,0$ ($ND_{bg(pp)}$) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem werden die Proben 42 Tage bei 80°C und 50 % rel. Feuchte dunkel gelagert und die prozentualen Dichterückgänge bei der Maximaldichte für die Purpurschicht (ΔD_{pp}) 15
20 und die Blaugrünschicht (ΔD_{bg}) ermittelt. Weitere Proben werden mit Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe (100 klux, gemäß Ansi Standard IT.9.9) mit $15 \cdot 10^6$ lux·h belichtet. Dann wird der Rückgang der Dichte bei $D = 0,6$ für die Purpurschicht (ΔDL_{pp}) und die Blaugrünschicht (ΔDL_{bg}) bestimmt. Die Messung der optischen Dichtewerte erfolgte mit einem X-Rite 414-Densitometer (Status A-Filter).

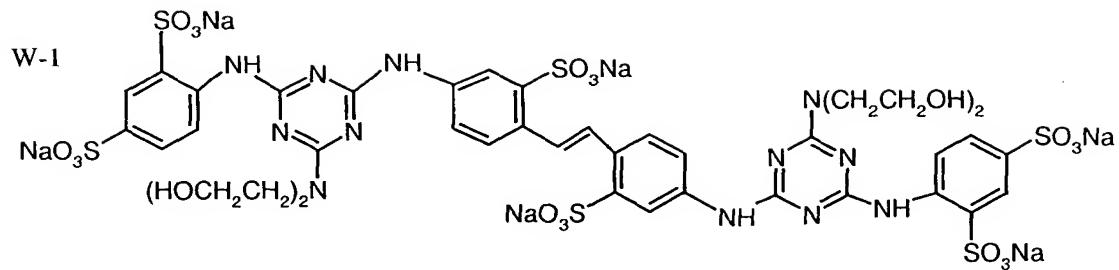
25

In Beispiel 1 werden folgende Verbindungen verwendet:









Die weiteren Schichtaufbauten wurden durchgeführt wie Aufbau 101, mit dem Unterschied, dass statt 0,1 g BG-1 und 0,3 g BG-3 0,4 g des in Tabelle 1 angegebenen BG-Kupplers und statt M-3 der in Tabelle 1 angegebene Pp-Kuppler eingesetzt wurde. Die Ergebnisse sind ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen.

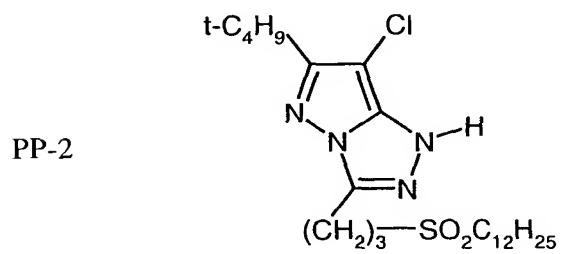
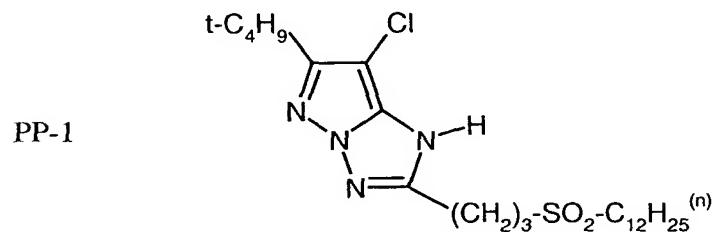


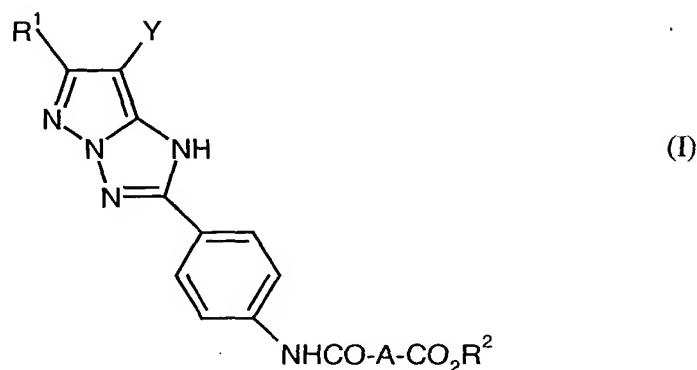
Tabelle 1

Schichtaufbau	Bg-Kuppler	Pp-Kuppler	ND _{bg(pp)}	ND _{pp(bg)}	ND _{gb(bg)}	ΔD _{bg}	ΔD _{pp}	ΔD _{gb}	ΔDL _{bg}	ΔDL _{pp}	
101	BG-1, BG-2	M-3	23,7	39,4	29,2	-21	-17	-19	-24	-24	Vergleich
102	C-2	PP-1	23,6	39,5	28,5	-21	-15	-18	-25	-25	Vergleich
103	C-2	M-3	17,5	38,9	28,7	-23	-3	-18	-7	-7	Vergleich
104	C-2	PP-2	17,7	39,7	28,5	-20	-2	-19	-10	-10	Vergleich
105	II-11	PP-1	23,9	28,1	20,8	-3	-13	-10	-23	-23	Vergleich
106	II-11	M-3	17,4	28,3	20,9	-4	-1	-9	-7	-7	Erfindung
107	II-3	M-3	17,6	27,9	20,5	-2	-2	-10	-8	-8	Erfindung
108	II-1	PP-1	18,9	27,5	21,1	-3	-3	-8	-25	-25	Vergleich
109	II-1	M-3	17,5	27,6	20,8	-2	-1	-8	-6	-6	Erfindung

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird nur bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bg- und Pp-Kuppler eine hervorragende Farbstoffstabilität verbunden mit einer sehr hohen Farbreinheit erhalten.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Kopiermaterial mit wenigstens einer rotempfindlichen,
 wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grün-
 5 empfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens
 einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silber-
 halogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Purpurkuppler
 der Formel



10

entspricht, worin

R¹ einen tertiären Alkylrest,

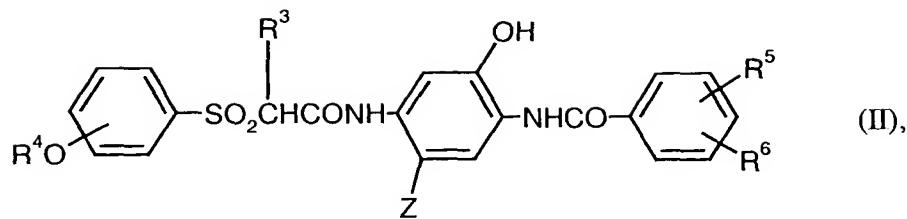
15

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

A einen Alkylenrest und

20

R² einen Alkylrest oder einen Arylrest bedeuten und der Blaugrünkuppler
der Formel



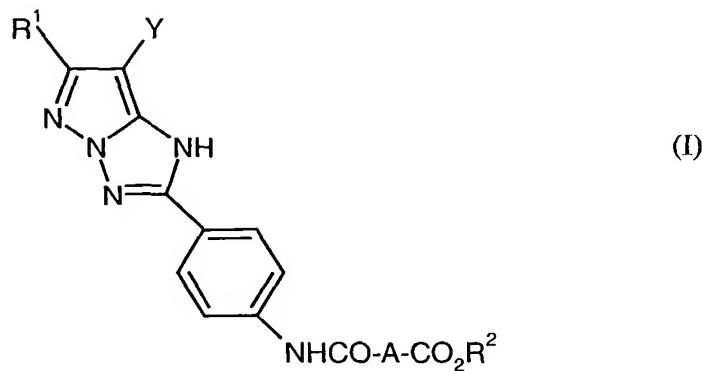
worin

- 5 R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,
- R^4 eine Alkylgruppe mit mindestens 8 C-Atomen,
- 10 R^5 ein Halogenatom, eine Cyan-, Trifluormethyl oder Alkoxy carbonylgruppe,
- R^6 ein Wasserstoffatom oder R^5 und
- 15 Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten.

- 2. Farbfotografisches Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten zu wenigstens 95 mol-% aus Ag Cl bestehen.
- 20 3. Farbfotografisches Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelbkuppler zur Gruppe der Pivaloylacetonilid-Zweiäquivalent-kuppler gehören.

Farbfotografisches KopiermaterialZ u s a m m e n f a s s u n g

Ein farbfotografisches Kopiermaterial mit wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Purpurkuppler der Formel



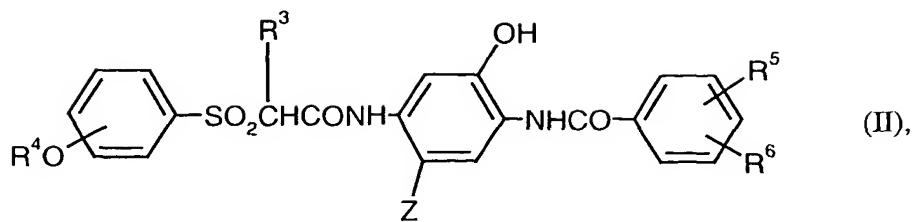
entspricht, worin

R¹ einen tertiären Alkylrest,

Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,

A einen Alkylenrest und

R² einen Alkylrest oder einen Arylrest bedeuten und der Blaugrünkuppler der Formel



worin

R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^4 eine Alkylgruppe mit mindestens 8 C-Atomen,

R^5 ein Halogenatom, eine Cyan-, Trifluormethyl oder Alkoxycarbonylgruppe,

R^6 ein Wasserstoffatom oder R^5 und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

zeichnet sich durch eine sehr gute Farbreinheit nach Langzeitlagerung aus.